

PILE À COMBUSTIBLE À ELECTROLYTE SOLIDE
À STRUCTURE ETANCHE

DESCRIPTION

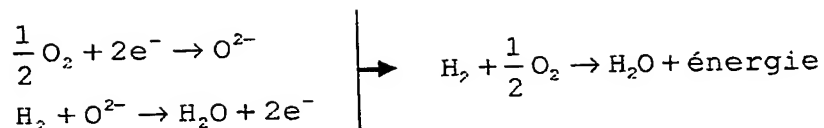
5 **DOMAINE TECHNIQUE ET ETAT DE LA TECHNIQUE ANTERIEURE**

Cette invention concerne les piles à combustibles de type SOFC, c'est-à-dire à électrolyte solide.

10 Une pile à combustible est un système qui produit de l'électricité à partir d'hydrogène, d'oxygène et d'un électrolyte par une réaction catalysée ; l'électrolyte sépare anode et cathode, tout en permettant le transfert de l'espèce ionisée.

15 Il existe plusieurs types de piles à combustible, qui diffèrent principalement par la nature de leur électrolyte (liquide, polymère, entre autres). Parmi eux, la pile à combustible à électrolyte solide ou SOFC (« *Solid Oxide Fuel Cell* ») offre parmi autres avantages que seules deux phases sont présentes, à 20 savoir solide et gaz. Sa température de fonctionnement (de l'ordre de 900°C) et la durée de mise en chauffe destinent ce type de pile plutôt à des applications stationnaires.

25 Tel qu'illustré sur la figure 1, une anode (12) et une cathode (14) sont dans les SOFC séparées par un électrolyte solide (16) au travers duquel circulent des ions O^{2-} produits par la cathode et nécessités par l'anode :



Cet ensemble produit une tension de l'ordre de 1 volt avec un rendement élevé.

5 Afin d'obtenir des puissances plus importantes pour un usage commercial, il est possible d'associer plusieurs « piles » ou cellules en série ou en parallèle. Cet assemblage implique une optimisation de la géométrie de chaque élément et de l'architecture
10 d'ensemble, incluant notamment la distribution des gaz, la récupération de l'électricité...

L'une des géométries envisagées est l'architecture tubulaire : un tube sert de support à la cathode (au centre) entourée d'électrolyte puis d'une
15 couche d'anode. Cependant, la longueur des lignes de courant qu'elle engendre conduit à de fortes pertes par effet de Joule et limite la puissance délivrée.

Un mode de réalisation préféré est l'architecture plane. Les piles possèdent alors au
20 moins deux arrivées de gaz, et sont constituées d'un empilement de cellules planes, composées de la tricouche anode/électrolyte/cathode, séparées par une plaque bipolaire qui assure la collecte du courant et la distribution des gaz.

25 Pour une pile à combustible, chaque anode doit être alimentée en hydrogène et chaque cathode en oxygène, qui, notamment dans le cas des SOFC, peut être pur ou mélangé, par exemple dans l'air ou un air enrichi en oxygène. Par contre, le contact entre
30 oxygène et hydrogène doit être évité : ils brûlent, ce

qui diminue les performances de la pile, mais surtout, le mélange peut exploser.

Si pour une cellule unique, le mélange des deux gaz peut facilement être évité grâce, par exemple, à l'électrolyte étanche qui empêche les transferts de gaz, dans le cadre des piles SOFC avec empilement de cellules, il faut également assurer une étanchéité entre les différentes cellules, et ce quelle que soit la température. Or les joints classiques ne jouent plus leur rôle à la haute température dégagée par ce type de pile ; des joints en verre ont été développés spécifiquement. Cependant, les températures atteintes rendent les joints en verre pâteux : après refroidissement, ils ne sont plus étanches pour un éventuel deuxième cycle en température de la pile.

Il apparaît ainsi souhaitable de développer des architectures de cellules ne nécessitant pas de joints, les propriétés des nouveaux assemblages étant optimales aux différentes températures mises en jeu lors du fonctionnement de piles à combustible de type SOFC.

EXPOSÉ DE L'INVENTION

L'invention se propose de choisir les caractéristiques physiques des matériaux pour pallier les problèmes occasionnés par la mise en œuvre des piles à combustible.

L'invention se propose par ailleurs de résoudre les problèmes d'étanchéité entre les différents éléments des cellules utilisées dans les SOFC à architecture plane.

Sous l'un de ses aspects, l'invention concerne la présence de zones « compactes » au sein d'une couche d'électrode poreuse : ces zones « compactes » sont en fait plus denses ou moins poreuses que le reste de la couche d'électrode, voire pas poreuses. En effet, dans une pile à combustible, l'anode et la cathode doivent permettre le transfert des gaz vers l'électrolyte, et sont donc poreuses ; la création de zones peu ou pas poreuses, permet ensuite, par exemple par perçage, de réaliser un conduit ou une arrivée de gaz qui peut être étanche.

L'invention concerne donc notamment une structure tricouche comprenant deux couches d'électrodes poreuses permettant le transfert de gaz, ces couches ayant une première et une deuxième porosités, et une couche d'électrolyte solide, l'une des couches d'électrode comprenant au moins une zone telle que la troisième porosité est inférieure à la première, respectivement deuxième, porosité, appelée dans cette demande « zone compacte ». Avantageusement, la troisième porosité est telle que la zone est très faiblement poreuse, c'est-à-dire que la troisième porosité est très inférieure à la première.

La zone compacte, c'est-à-dire peu ou moins poreuse, dans la couche d'électrode pourra être placée autour de l'arrivée du premier gaz qui n'est pas destiné à cette électrode (par exemple autour d'une arrivée d'oxygène pour l'anode) : au niveau de cette électrode, le mélange du premier gaz avec le deuxième gaz, qui, lui, circule dans cette même électrode afin d'amorcer la réaction catalysée, peut ainsi être évité.

La création de la zone pas ou peu poreuse peut en particulier se faire par densification du matériau poreux de l'électrode, et/ou par une protubérance dans la couche d'électrode, de la couche d'électrolyte, qui, elle, est dense et étanche au gaz.

L'invention concerne également une cellule de pile dont chaque couche d'électrode possède au moins une telle zone pas ou peu poreuse, par exemple dont l'électrolyte est épaissi et/ou dont le matériau de l'électrode est densifié.

Ces éléments de base peuvent être assemblés dans une pile à architecture plane. Dans un de ses modes de réalisation préférés, l'invention concerne une pile constituée d'un assemblage de cellules dont les arrivées d'air ou de gaz jouxtent des zones peu ou pas poreuses, des anodes, et les arrivées d'hydrogène ou de gaz jouxtent les cathodes dans des zones peu ou pas poreuses.

Sous un autre aspect, l'invention concerne un frettage entre plaque bipolaire et électrode ou électrolyte, afin de pallier les éventuelles infiltrations de gaz entre électrode et plaque bipolaire, ou entre électrolyte et plaque bipolaire, et donc d'assurer une bonne étanchéité. Un tel assemblage permet en outre d'augmenter la résistance au cisaillement, lors notamment d'une montée en température.

En effet, les coefficients de dilatation thermique des différents éléments échangeurs d'ions de la tricouche, généralement en céramique, sont plus faibles que le coefficient de dilatation thermique de

la plaque bipolaire, qui est habituellement métallique. Lors de la montée en température occasionnée par le fonctionnement de la pile, cette différence peut entraîner une perte de l'adhérence mécanique entre la plaque et la cellule. La création d'un frettage entre la

5 la céramique et le métal permet de limiter la création de passages qui pourraient être empruntés par les gaz.

De préférence, le frettage est réalisé par l'emboîtement d'une protubérance de la plaque bipolaire dans une cavité créée dans la structure céramique. Par le dimensionnement de la protubérance par rapport à la cavité correspondante, on peut avoir un montage aisé à température ambiante et un frettage à température de fonctionnement de la pile. Avantageusement, pour plus

10 de résistance mécanique, cette cavité est localisée dans une zone pas ou peu poreuse de la couche d'électrode telle que définie précédemment, c'est-à-dire par exemple dans la surépaisseur d'électrolyte ou dans une zone densifiée de l'électrode.

20 BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

La figure 1 représente schématiquement les réactions se produisant dans une cellule de base d'une pile à combustible.

La figure 2 montre un exemple de géométrie plane circulaire d'une pile à combustible réalisée conformément à l'invention.

25

Les figures 3a, 3b et 3c présentent des exemples de zones pas ou peu poreuses des couches d'électrode selon l'invention.

La figure 4 représente schématiquement un autre défaut d'étanchéité au sein des cellules de base d'une pile à combustible.

La figure 5 montre un mode de réalisation préféré d'un frettage autour d'une arrivée de gaz entre plaque bipolaire et électrode, à température ambiante (figure 5a) et à 900°C (figure 5b).

La figure 6 présente un exemple de réalisation de pile à combustible plane, avec collecteurs externes, où les deux concepts d'étanchéité proposés sont intégrés.

EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

La figure 1 représente schématiquement le principe de fonctionnement d'une pile à combustible. Tel qu'on le voit, l'oxygène est utilisé par la cathode (14) pour produire les ions O^{2-} qui réagissent avec l'hydrogène au niveau de l'anode (12). Une arrivée d'oxygène comme élément chimique est représentée : O_2 est utilisé par la cathode, mais l'arrivée de gaz (4) dans la pile peut par exemple être soit une arrivée d'air, soit une arrivée d'air enrichi en oxygène, soit une arrivée d'oxygène pur ou mélangé à tout autre gaz.

Pour laisser les gaz diffuser et réagir, les électrodes (12, 14) sont poreuses. Par contre, l'électrolyte (16) ne permet qu'aux ions O^{2-} de diffuser, et est dense et étanche. L'énergie dégagée est récupérée au niveau des plaques bipolaires (20), qui sont habituellement en métal. Par ailleurs, les plaques bipolaires (20) permettent la distribution de gaz par l'intermédiaire très souvent de canaux créés

dans leur structure, ainsi que l'évacuation de l'eau formée par les réactions.

Le schéma de la figure 1 représente en fait également une cellule de base (5) pour l'architecture plane de piles à combustible (1) : une pile à combustible classique consiste en un empilement de cellules (5) selon la figure 1, en parallèle ou en série, afin de multiplier la quantité d'énergie produite.

Comme on le voit sur la figure 2, une possibilité est la géométrie plane circulaire de la pile (1), avec empilement de cellules (5). On note que les arrivées de gaz (air et hydrogène) (2) définissent des passages qui traversent les cellules (5) ou leur sont adjacents afin d'atteindre les différentes couches d'électrode (12, 14) pour permettre les réactions. Il apparaît de ce fait à la lecture des figures 1 et 2 que le passage d'air par exemple traverse aussi une zone où une couche d'anode est présente, couche dans laquelle circule l'hydrogène. Il est donc important d'avoir une étanchéité entre arrivée d'air (4) et anode (12) (de même pour la cathode (14) et l'arrivée d'hydrogène (3)), c'est-à-dire dans la zone de l'électrode qui jouxte l'arrivée du gaz qui ne lui est pas dédié.

Pour pallier le risque de mélange de l'air (c'est-à-dire de l'oxygène) et de l'hydrogène, l'invention se propose d'utiliser une couche d'électrode (10) où des zones peu ou pas poreuses, (11), c'est-à-dire moins poreuses que le reste de la couche d'électrode, ont été créées. On peut suggérer une porosité de l'ordre de 30 % pour la couche poreuse,

et une porosité inférieure à 6 % pour les zones denses, soit une densité supérieure à 94 % de la densité théorique.

L'invention concerne donc notamment des bicouches électrodes/électrolyte dont la couche d'électrode a été localement choisie ou rendue moins poreuse : voir figures 3. Il est à noter que, compte tenu de la symétrie entre anode et cathode et pour ne pas alourdir les dessins, seules une couche d'électrode et la couche d'électrolyte ont été représentées sur les figures 3 à 5 ; il est entendu qu'il est possible de rajouter l'autre électrode, ainsi qu'éventuellement une couche bipolaire (20) sur ces schémas. Pour un usage dans des piles SOFC, il est souhaitable d'avoir une zone peu ou pas poreuse (11) dont les dimensions sont de l'ordre de quelques millimètres sur toute l'épaisseur de l'électrode (10, 12, 14). Il est possible de ne pas avoir une porosité constante de la zone compacte (11) sur toute l'épaisseur de l'électrode, mais de créer un gradient de porosité.

Pour réaliser la zone peu ou pas poreuse (11), il est par exemple possible de densifier la couche d'électrode : la figure 3a montre un tel mode de réalisation. La densification (13) du matériau poreux de l'électrode, ici l'anode (12), peut être réalisée par laser par exemple. Dans ce cas, de même que précédemment, il est également possible d'avoir un gradient de porosité au sein de la couche du matériau constituant l'électrode dans le sens perpendiculaire au sens de déplacement des espèces ioniques.

Il peut être avantageux d'utiliser le fait que l'électrolyte (16) soit lui-même une couche dense, non poreuse et étanche au gaz. Il est ainsi possible de créer une protubérance d'électrolyte (17), qui s'insère dans la couche d'électrode, la cathode (14) dans le cadre de la figure 3b. Les protubérances (17) peuvent être faites par coulage en bande associé à une thermo compression, ou par projection plasma avec masque. Avantageusement, la protubérance vient en contact avec la plaque bipolaire (20).

Les différents modes de réalisation peuvent être combinés, avec par exemple la densification (13) de la couche d'électrode (10) en prolongement d'une protubérance (17) de la couche d'électrolyte (16) : figure 3c.

Ces zones peu ou pas poreuses peuvent ensuite servir de support pour ancrer la plaque bipolaire (20) tel qu'il sera décrit plus tard. Les zones peu ou pas poreuses sont de préférence utilisées au droit des arrivées de gaz (2) : elles peuvent être manufacturées autour des arrivées de gaz (2), notamment dans le cas de la densification (13) du matériau de l'électrode, ou il est possible de percer les arrivées de gaz (2) après assemblage des différentes couches nécessaires à une cellule ou à une pile. Les deux solutions peuvent être utilisées au sein d'une même cellule. Contrairement aux joints tubulaires parfois utilisés, il ne s'agit pas de pièces rapportées autour d'une arrivée de gaz (2).

Il est ainsi possible de densifier l'anode (12) autour ou à côté des arrivées d'air (4) (figure

3a) ; autour des arrivées d'hydrogène (3) par exemple, la cathode (14) peut être protégée par une protubérance d'électrolyte (17) (figure 3b). Ces deux possibilités ne sont données qu'à titre indicatif, et il faut
5 comprendre que chaque type de fabrication de zones pas ou peu poreuses, par exemple la densification et/ou la réalisation de protubérance(s), est applicable indifféremment à chaque électrode (10), qu'ils peuvent
10 par ailleurs être combinés pour une même pile (1), voire une même cellule (5), avec par exemple les cathodes (14) protégées par densification et les anodes (12) par des protubérances d'électrolyte (17).

L'utilisation de la solution proposée par l'invention améliore donc l'étanchéité à l'intérieur
15 des cellules (5).

Par ailleurs, il peut s'avérer utile de modifier l'agencement entre électrode (10) et plaque bipolaire (20) afin d'améliorer l'étanchéité, notamment au sein d'un empilement de cellules : dans une pile
20 classique (1), les cellules (5) sont juxtaposées, mais, même dans le cas d'un empilement selon une verticale, la gravité peut ne pas être suffisante pour maintenir deux assemblages successifs suffisamment proches pour supprimer toute infiltration de gaz. Le problème peut
25 notamment se poser pour la jonction (6) entre plaque bipolaire (20) et électrode (10) et/ou électrolyte (16) : voir figure 4.

En effet, ainsi que précisé auparavant, la plaque bipolaire (20) est collectrice de l'énergie
30 dégagée et conductrice, donc souvent métallique ; les électrodes (10) sont, elles, en matériau poreux,

souvent en céramique, qui est également le matériau utilisé pour l'électrolyte (16).

En particulier, les deux types de matériau ont un comportement différent à la chaleur, qui dans les piles SOFC est élevée. Il est de fait classique d'avoir des coefficients de dilatation thermique de l'ordre de $10.10^{-6}/K$ pour l'électrolyte, et de $15,7.10^{-6}/K$ pour la plaque bipolaire, sachant que la température atteint $900^{\circ}C$. Or, la dilatation avec la chaleur plus importante de la plaque bipolaire (20) par rapport à l'électrode (10) ou l'électrolyte (16) implique des forces de cisaillement à la jonction (6) entre la plaque bipolaire et son support, pouvant aller à la rupture.

Il est possible de tirer parti de cette différence de comportement en réalisant un frettage par l'intermédiaire d'un agencement du type mâle/femelle, avec emboîtement entre la plaque bipolaire (20) et la couche céramique (10, 16) sous-jacente.

On peut ainsi créer des protubérances (22) sur la surface de la plaque bipolaire (20) en regard de la céramique. Dans la couche céramique (10, 16), des cavités (18) sont réalisées, par exemple par usinage, qui permettent d'emboîter les protubérances (22) de la plaque bipolaire (20) : voir figures 5. Les protubérances (22) de plaque bipolaire peuvent être réalisées par usinage, ou issues d'un coulage en bande associé à une thermo compression, ou d'une projection plasma avec masque.

De préférence, les cavités (18) sont de taille supérieure, en largeur et/ou profondeur, à la

taille des protubérances (22) correspondantes à température ambiante, laissant donc un jeu d'assemblage (figure 5a). De cette façon, lorsque la température augmente, la dilatation supérieure de la plaque bipolaire (20) par rapport à celle de l'électrolyte (16) et/ou l'électrode (10) va ancrer la protubérance (22) de la plaque bipolaire dans la cavité (18) (figure 5b), et assurer l'étanchéité, sans créer de contrainte supplémentaire. Ce principe améliore donc le comportement mécanique de la pile en température.

De façon préférée et tel que représenté dans les figures 5a et 5b, l'assemblage (18, 22) est réalisé le long des arrivées de gaz (2), air ou hydrogène, dans les couches des cellules (5) de pile à combustible.

Il est avantageux de créer les cavités (18) dans une ou des zones pas ou peu poreuses (11) des électrodes (10), telles que décrites dans l'un des modes de réalisation précédents:

Notamment, si l'électrode (10) possède une zone compacte (11) correspondant à une protubérance (17) de l'électrolyte (16), il est préféré de créer la cavité (18) dans cette dernière, et de ne pas altérer le reste de l'électrode (10) afin de garder un rendement optimal. La présence de cavités pour assemblage au sein de la couche d'électrode, même non densifiée, est cependant également possible.

Les modifications de l'assemblage décrites, à savoir la création de zones pas ou peu poreuses dans la couche d'électrode, l'utilisation d'une telle zone peu poreuse, ou d'une protubérance de l'électrolyte

autour des arrivées de gaz et la création d'un frettage, permettent d'augmenter l'étanchéité et la tenue mécanique en température. Elles peuvent s'appliquer pour des géométries planes circulaires
5 telles que représentées par la figure 2, mais aussi à des géométries carrées ou rectangulaires de type plaques empilées, ou dans des structures conçues autour de collecteurs externes (figure 6). L'alimentation en gaz peut se faire par collecteur externe ou le
10 collecteur peut être formé par empilement de plaques.

REVENDICATIONS

1. Cellule (5) de pile à combustible (1) comprenant une première et une deuxième couches d'électrode (10) permettant le transfert de gaz et ayant respectivement une première et une deuxième porosités, une couche d'électrolyte solide (16) localisée entre les deux couches d'électrode (10), les deux couches d'électrode (10) étant une anode (12) et une cathode (14), la première couche d'électrode (10) comprenant au moins une première zone compacte (11) de troisième porosité, la troisième porosité étant inférieure à la première porosité, caractérisé en ce qu'une première zone compacte (11) est une protubérance (17) de la couche d'électrolyte (16) et/ou est constituée du matériau densifié (13) de l'électrode (10) dans laquelle ladite zone (11) est comprise.

2. Cellule de pile selon la revendication 1 dans laquelle la première couche d'électrode (10) a une première épaisseur, et une première zone (11) compacte a une épaisseur identique à la première épaisseur.

3. Cellule de pile selon l'une des revendications 1 à 2 dans laquelle la deuxième couche d'électrode (10) comprend au moins une deuxième zone compacte (11) de quatrième porosité, la quatrième porosité étant inférieure à la deuxième porosité.

4. Cellule de pile selon la revendication 3 dans laquelle la deuxième couche d'électrode (10) a une deuxième épaisseur, et une deuxième zone (11) compacte a une épaisseur identique à la deuxième épaisseur.

5. Cellule de pile selon l'une des revendications 3 ou 4 dans laquelle une deuxième zone (11) compacte est une protubérance (17) de la couche d'électrolyte (16) et/ou est constituée du matériau densifié (13) de l'électrode (10) dans laquelle ladite zone (11) est comprise.

6. Cellule de pile selon l'une des revendications 1 à 5 comprenant en outre au moins une plaque bipolaire (20) adjacente à une couche d'électrode (10).

7. Cellule de pile selon la revendication 6 comprenant deux plaques bipolaires (20) adjacentes à chaque couche d'électrode (12, 14).

8. Cellule de pile selon l'une des revendications 6 à 7 dans laquelle une plaque bipolaire (20) possède un coefficient de dilatation thermique supérieur à celui de la couche d'électrode (10) adjacente et de la couche d'électrolyte (16).

9. Cellule de pile selon la revendication 8 dans laquelle au moins ladite plaque bipolaire (20) dont le coefficient de dilatation thermique est

supérieur au coefficient de dilatation thermique des couches d'électrode (10) et d'électrolyte (16), est reliée à ladite couche d'électrode (10) adjacente par un emboîtement (18, 22).

5

10. Cellule de pile selon la revendication 9 dans laquelle au moins ladite plaque bipolaire (20) comprend une protubérance (22) au moins et la couche adjacente (10, 16) comprend une cavité (18), ladite protubérance (22) de la plaque bipolaire et la cavité (18) s'emboîtant l'une dans l'autre.

11. Cellule de pile selon la revendication 10 dans laquelle la cavité (18) est localisée dans une zone compacte (11) de la couche d'électrode (10).

12. Cellule de pile selon la revendication 11 dans laquelle la cavité (18) est localisée dans une protubérance (17) de la couche d'électrolyte (16).

20

13. Cellule de pile selon l'une des revendications 10 à 12 dans laquelle la cavité (18) a une largeur et/ou une profondeur supérieures à la largeur et/ou hauteur de la protubérance (22) de la plaque bipolaire (20).

25

14. Cellule de pile selon l'une des revendications 10 à 13 comprenant une pluralité de cavités (18).

30

15. Cellule de pile selon la revendication
1 à 14 comprenant en outre au moins une première
arrivée de gaz (4) sur la cathode (14) telle que toute
zone de l'anode (12) jouxtant chaque première arrivée
5 de gaz (4) est une zone compacte (11) de l'anode (12).

16. Cellule de pile selon la revendication
1 à 15 comprenant en outre au moins une deuxième
arrivée de gaz (3) sur l'anode (12) telle que toute
10 zone de la cathode (14) jouxtant chaque deuxième
arrivée de gaz (3) est une zone compacte (11) de la
cathode (14).

17. Pile à combustible (1) comprenant un
15 empilement de cellules (5) selon l'une des
revendications 15 à 16, chaque cellule (5) étant
séparée de sa voisine par une plaque bipolaire (20).

18. Pile à combustible selon la
20 revendication 17 ayant une géométrie plane circulaire.

1 / 4

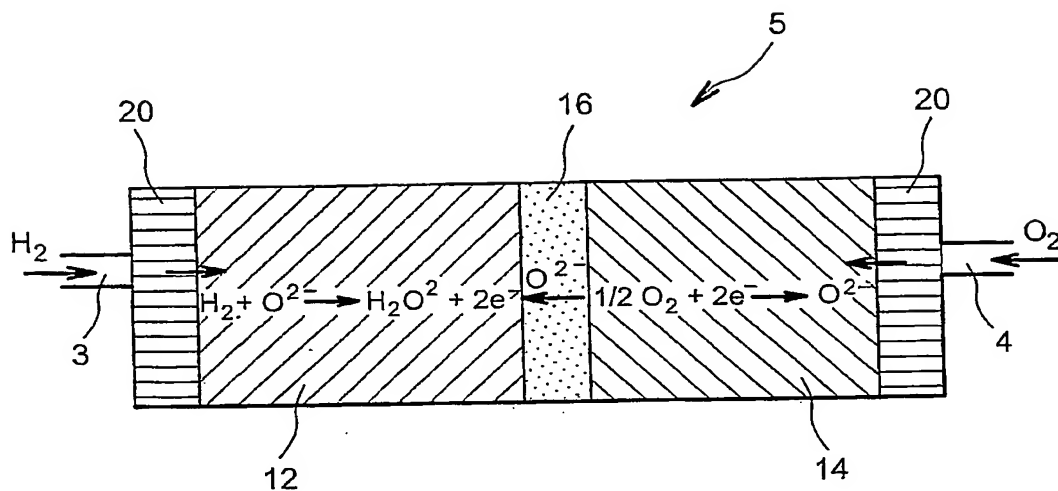


FIG. 1

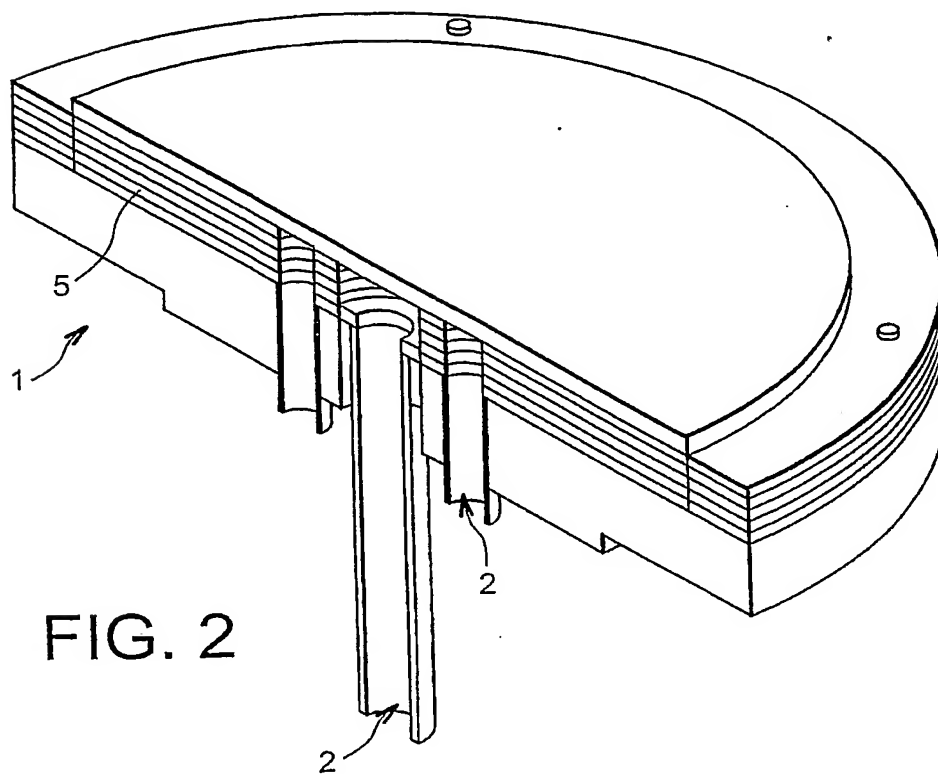


FIG. 2

THIS PAGE BLANK (USPTO)

2 / 4

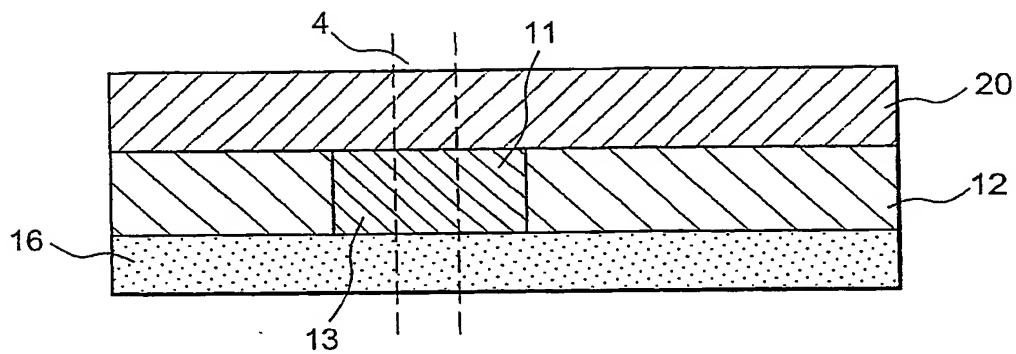


FIG. 3a

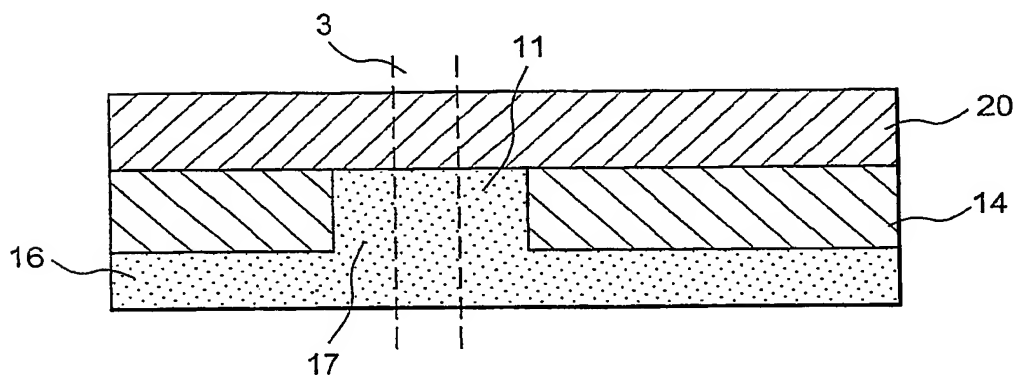


FIG. 3b

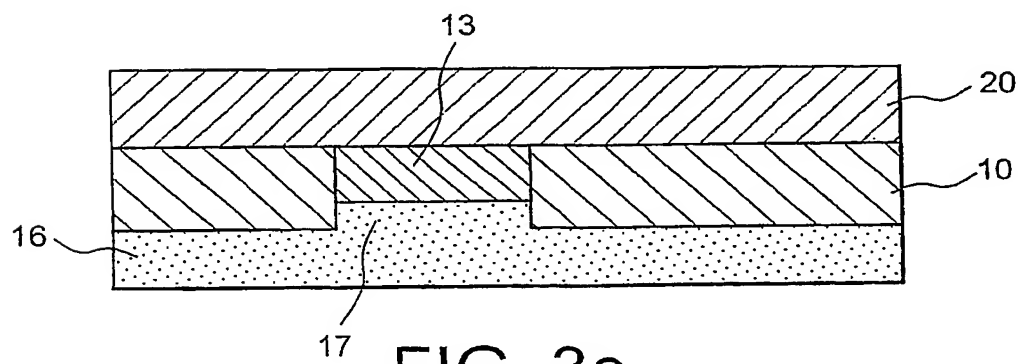


FIG. 3c

THIS PAGE BLANK (USPTO)

3 / 4

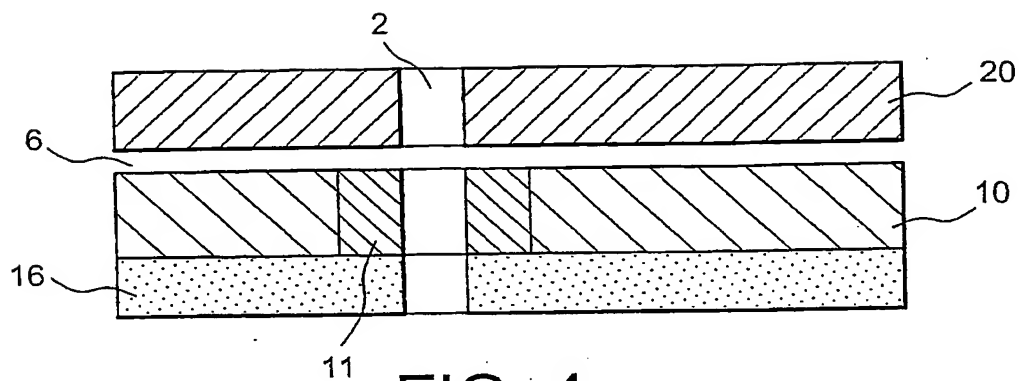


FIG. 4

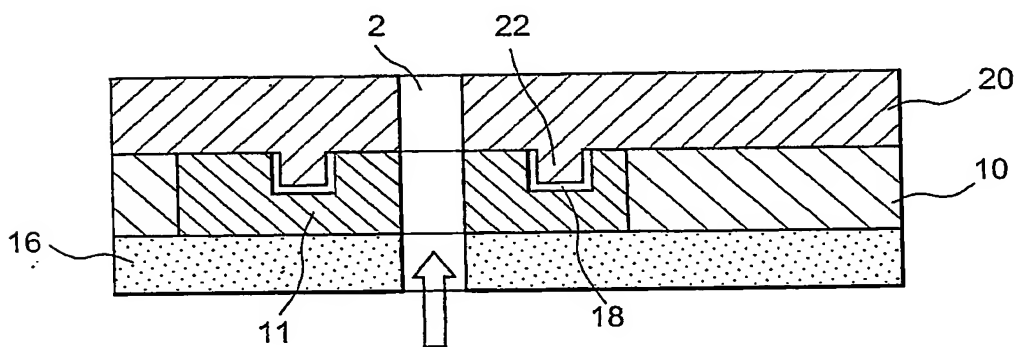


FIG. 5a

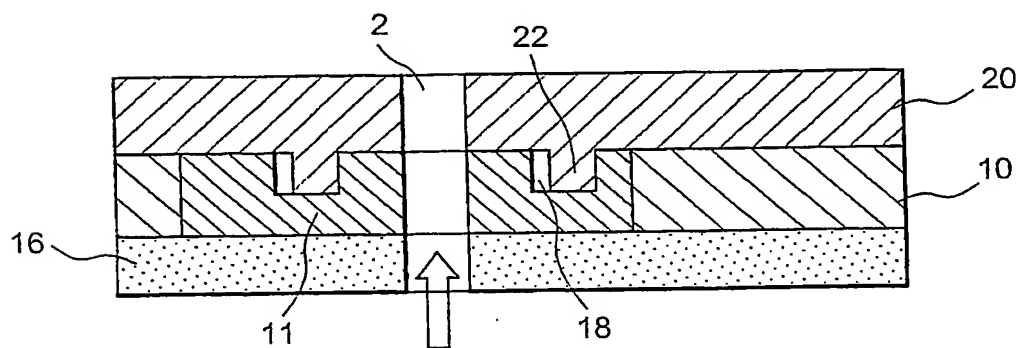


FIG. 5b

THIS PAGE BLANK (USPTO)

4 / 4

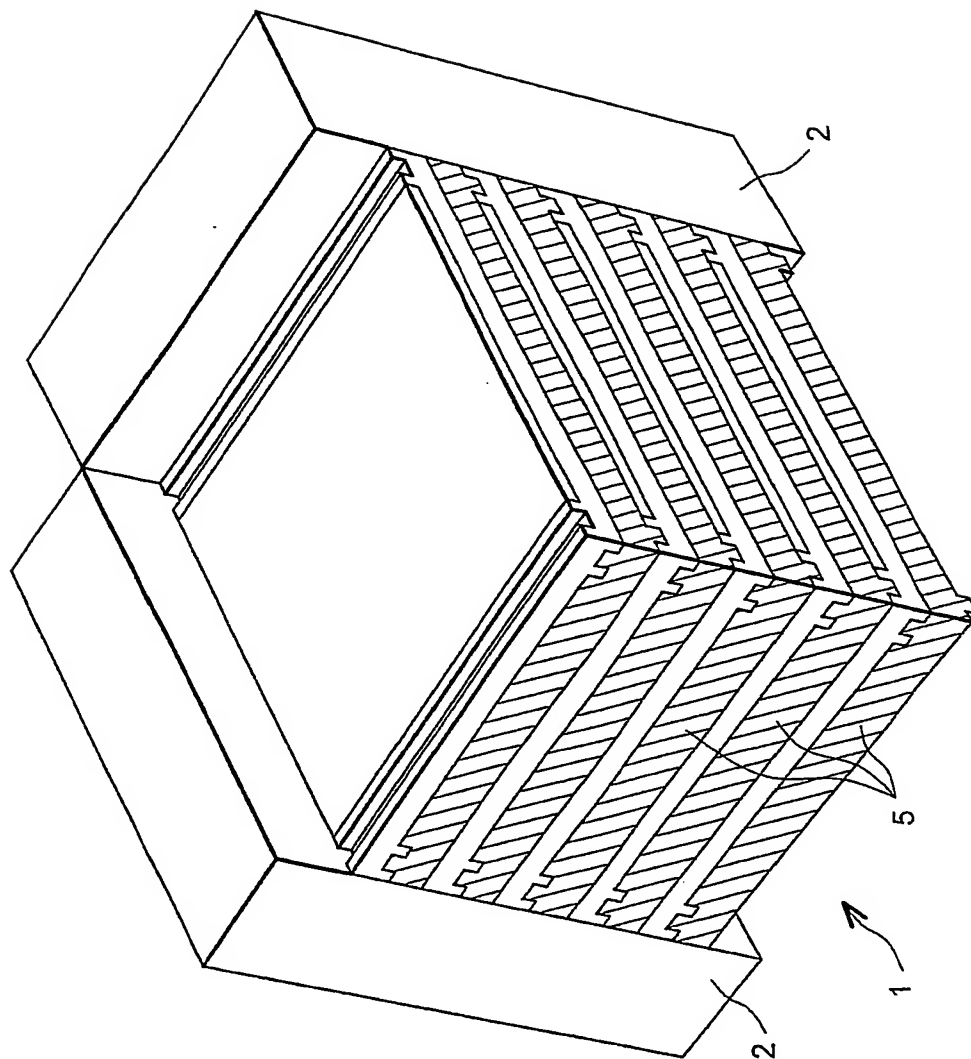


FIG. 6

THIS PAGE BLANK (USPTO)